

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-145955

(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl.

C08F220/28
C08F220/18
C08J 3/14
G03F 7/039
G03F 7/26
H01L 21/027
// C08L 33:04

(21)Application number : 2001-185580

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 19.06.2001

(72)Inventor : TSUTSUMI KIYOHARU
FUNAKI KATSUNORI

(30)Priority

Priority number : 2000265811 Priority date : 01.09.2000 Priority country : JP

(54) POLYMER COMPOUND FOR PHOTORESIST AND RESIN COMPOSITION FOR PHOTORESIST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer compound for photoresist, containing uniformly distributed monomer units, having small intramolecular and intermolecular compositional distributions and synthesizable at a low cost.

SOLUTION: The polymer compound for photoresist can be produced by the copolymerization of a monomer mixture containing at least three kinds of (meth)acrylic acid esters comprising (A) a (meth)acrylic acid ester having a 6-20C alicyclic hydrocarbon group containing lactone ring and bonded to oxygen atom constituting the ester bond, (B) a (meth)acrylic acid ester having a 6-20C alicyclic hydrocarbon group and a group eliminable by the action of an acid and bonded to oxygen atom constituting the ester bond and (C) a (meth) acrylic acid ester having a hydrocarbon group containing a polar substituent or an oxygen-containing heterocyclic group bonded to oxygen atom constituting the ester bond.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

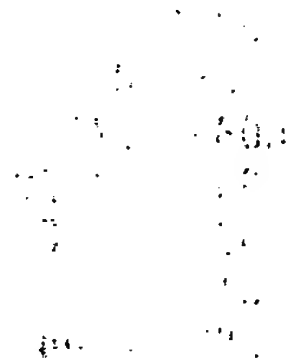
[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



1. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

2. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

3. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

4. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

5. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

6. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

7. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

8. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

9. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

10. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

11. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

12. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

13. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

14. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

15. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

16. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

17. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

18. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

19. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

20. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

21. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

22. The present invention relates to a method for producing a polymer having a specific structure, and a polymer obtained by the method.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-145955

(P2002-145955A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
C 0 8 F 220/28		C 0 8 F 220/28	2 H 0 2 5
220/18		220/18	2 H 0 9 6
C 0 8 J 3/14	C E Y	C 0 8 J 3/14	C E Y 4 F 0 7 0
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 4 J 1 0 0
7/26	5 0 1	7/26	5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-185580 (P2001-185580)

(22) 出願日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(31) 優先権主張番号 特願2000-265811 (P2000-265811)

(32) 優先日 平成12年9月1日 (2000.9.1)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 堤 聖晴

兵庫県姫路市網干区新在家940

(72) 発明者 船木 克典

兵庫県姫路市網干区新在家1367-5

(74) 代理人 100101362

弁理士 後藤 幸久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト用高分子化合物及びフォトレジスト用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 各モノマーユニットが偏在せず、分子間や分子内で組成分布の小さい高分子化合物であって、しかも合成コストを低減できるフォトレジスト用高分子化合物を得る。

【解決手段】 フォトレジスト用高分子化合物は、

(A) ラクトン環を含有する炭素数6～20の脂環式炭化水素基がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステル、(B) 炭素数6～20の脂環式炭化水素基を含有し且つ酸の作用により脱離可能な基がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステル、及び(C) 極性の置換基を有する炭化水素基又は酸素原子含有複素環基がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステルの3種の(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含む単量体混合物を共重合して得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ラクトン環を含有する炭素数6～20の脂環式炭化水素基がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステル、

(B) 炭素数6～20の脂環式炭化水素基を含有し且つ酸の作用により脱離可能な基がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステル、及び(C) 極性の置換基を有する炭化水素基又は酸素原子含有複素環基がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステルの3種の(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含む単量体混合物を共重合して得られるフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項2】 (A)、(B) 及び(C) の3種の(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含む単量体混合物を共重合し、生成したポリマーを含む溶液を有機溶媒中に添加することにより沈殿又は再沈殿して得られる請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項3】 沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒が、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、ニトリル、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、カルボン酸又はこれらの溶媒を含む混合溶媒である請求項2記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項4】 沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒が少なくとも炭化水素を含む請求項2記載のフォトレジスト用高分子化合物。

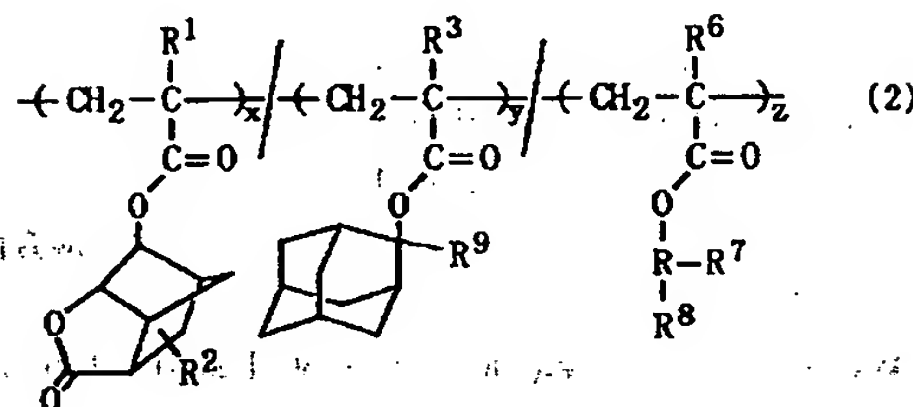
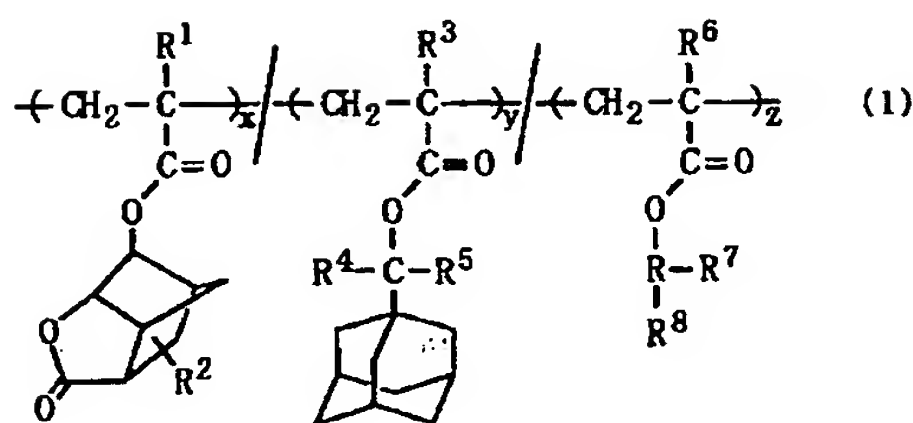
【請求項5】 沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒のFedorsの方法による溶解度パラメーターの値が $7.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \sim 14.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ [$14.3\text{MPa}^{1/2} \sim 28.6\text{MPa}^{1/2}$] の範囲である請求項2記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項6】 (メタ)アクリル酸エステル(C)のFedorsの方法による溶解度パラメーターの値が $10.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \sim 11.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ [$20.5\text{MPa}^{1/2} \sim 23.5\text{MPa}^{1/2}$] の範囲である請求項1～5の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項7】 (メタ)アクリル酸エステル(C)の共重合比率が1～50モル%であり、重量平均分子量が1,000～500,000である請求項1～6の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項8】 下記式(1)又は(2)

【化1】



(式中、 R^1 、 R^3 、 R^6 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。 R^2 は水素原子又は炭素数1～13の炭化水素基を示す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、炭素数1～3の炭化水素基を示す。 R は炭素数2～20の炭化水素基を示す。 R^7 及び R^8 は、前記 R の置換基であり、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、オキシ基又はカルボキシル基を示す。但し、 R^7 及び R^8 のうち少なくとも一方は水素原子以外の置換基である。 R^9 はメチル基又はエチル基を示す。 x 、 y 、 z は、 $0.9 \leq x+y+z \leq 1$ 、 $0 < x < 0.99$ 、 $0 < y < 0.99$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.50$ を満たす数である)で表される共重合構造を有する請求項1～7の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項9】 Fedorsの方法による溶解度パラメーターの値が $9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \sim 12.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ [$19.4\text{MPa}^{1/2} \sim 24.5\text{MPa}^{1/2}$] の範囲である請求項1～8の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項10】 (A) ラクトン環を含有する炭素数6～20の脂環式炭化水素基がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステル、

(B) 炭素数6～20の脂環式炭化水素基を含有し且つ酸の作用により脱離可能な基がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステル、及び(C) 極性の置換基を有する炭化水素基又は酸素原子含有複素環基がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステルの3種の(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含む単量体混合物を共重合することを特徴とするフォトレジスト用高分子化合物の製造法。

【請求項11】 請求項1～9の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤を少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体の微細加工などを行う際に用いるフォトレジスト用の高分子化合物と、この高分子化合物の製造法、及び前記の高分子化合物を含有するフォトレジスト用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体製造工程で用いられるフォトレジスト用樹脂は、基板密着性を示す部分と、露光によって光酸発生剤から発生する酸により脱離してアルカリ現像液に対して可溶になる部分が必要である。また、フォトレジスト用樹脂は、ドライエッチング耐性をも具備している必要がある。

【0003】従来、基板密着性を付与し、且つドライエッチング耐性を有する構造として、ラクトン環を含有する脂環式炭化水素骨格が知られている。また、酸脱離性を付与し、且つドライエッチング耐性を有する構造として第3級炭素原子を含有する脂環式炭化水素骨格が提案されている。従って、これらの2つの骨格を有する単量体を共重合させれば、フォトレジスト用樹脂に必要な機能が集積されたポリマーを得ることが可能である。しかし、実際には、前記ラクトン環を含有する脂環式炭化水素骨格を有する単量体は極性が非常に高い一方、前記第3級炭素原子を含有する脂環式炭化水素骨格を有する単量体は極性が非常に低いという特徴を持っていることから、両単量体を共重合に付すと、前者は前者、後者は後方で単独重合する傾向があり、その結果、ランダム重合体にはならず分子間或いは分子内で大きな組成分布を持つポリマーが生成しやすい。このようなポリマーをフォトレジスト用樹脂として用いると、フォトレジスト用の溶媒に溶解しにくい、基板にスピコートする際に相分離構造を形成してレジストパターンの形成の障害となる等の不具合が生じやすい。また、モノマーや、オリゴマー等の低分子量物を含むポリマーをフォトレジスト用樹脂として用いると、微細なパターンを精度よく形成できない場合が生じる。

【0004】また、このような重合時の問題を回避するため、酸脱離性脂環式炭化水素基に極性置換基を付加した化合物が提案されているが、このような化合物は合成に手間がかかるため、合成コストが高くなる難点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、各モノマーユニットが偏在せず、分子間や分子内で組成分布の小さい高分子化合物であって、しかも合成コストを低減できるフォトレジスト用高分子化合物と、該フォトレジスト用高分子化合物の製造方法、及び該フォトレジスト用高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供することにある。

【0006】本発明の他の目的は、基板に対する密着性、アルカリ可溶性及びエッチング耐性に優れるとともに、フォトレジスト用溶媒に溶解しやすく、しかも製造

コストの安いフォトレジスト用高分子化合物と、該フォトレジスト用高分子化合物の製造方法、及び該フォトレジスト用高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供することにある。

【0007】本発明のさらに他の目的は、微細なパターンを精度よく形成できるフォトレジスト用高分子化合物と、該フォトレジスト用高分子化合物の製造方法、及び該フォトレジスト用高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定の基板密着性脂環式エステルと特定の脂環式骨格を有する酸脱離性のエステルに、第3成分として前記2成分の中間の極性を持つ特定の脂環式エステルを加えて3元共重合すると、生成するポリマーの分子間及び分子内における組成分布の拡大を回避できると共に、合成コストも低減できることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものである。

【0009】すなわち、本発明は、(A)ラクトン環を含有する炭素数6～20の脂環式炭化水素基がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステル、(B)炭素数6～20の脂環式炭化水素基を含有し且つ酸の作用により脱離可能な基がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステル、及び(C)極性の置換基を有する炭化水素基又は酸素原子含有複素環基がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステルの3種の(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含む単量体混合物を共重合して得られるフォトレジスト用高分子化合物を提供する。

【0010】本発明のフォトレジスト用高分子化合物には、前記(A)、(B)及び(C)の3種の(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含む単量体混合物を共重合し、生成したポリマーを含む溶液を有機溶媒中に添加することにより沈殿又は再沈殿して得られるフォトレジスト用高分子化合物が含まれる。

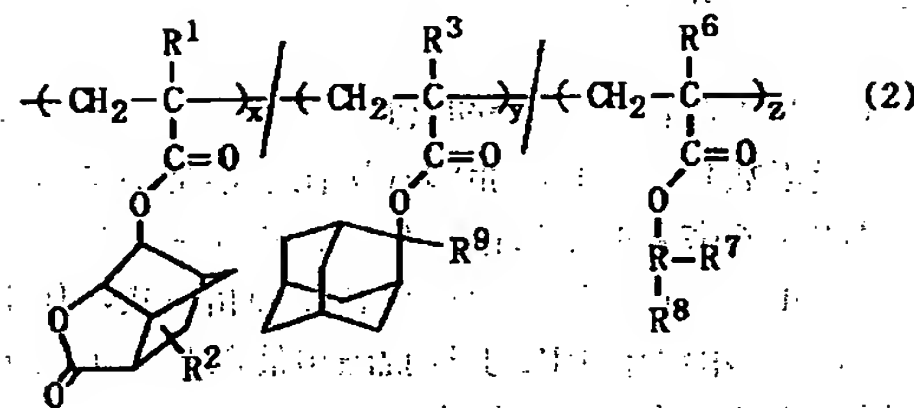
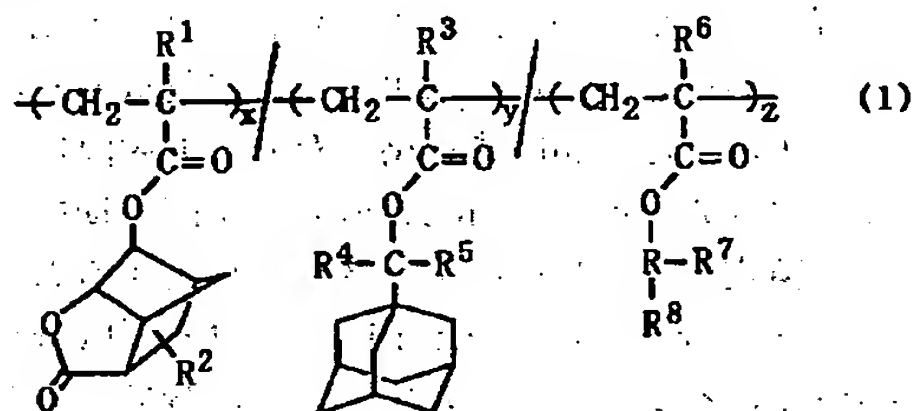
【0011】上記の沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、例えば、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、ニトリル、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、カルボン酸又はこれらの溶媒を含む混合溶媒などを使用できる。また、上記の沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒は、少なくとも炭化水素を含むのが好ましい。また、上記の沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒のFedorsの方法による溶解度パラメーターの値は、例えば、 $7.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \sim 14.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ [$14.3 \text{ MPa}^{1/2} \sim 28.6 \text{ MPa}^{1/2}$]の範囲であるのが好ましい。

【0012】前記(メタ)アクリル酸エステル(C)の

Fedor'sの方法による溶解度パラメーターの値は、例えば10.0 (cal/cm³)^{1/2}~11.5 (cal/cm³)^{1/2} [20.5 MPa^{1/2}~23.5 MPa^{1/2}] の範囲である。また、上記のフォトレジスト用高分子化合物は、(メタ)アクリル酸エステル(C)の共重合比率が1~50モル%であり、重量平均分子量が1,000~500,000であってもよい。

【0013】また、上記フォトレジスト用高分子化合物は、下記式(1)又は(2)

【化2】



(式中、R¹、R³、R⁶は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。R²は水素原子又は炭素数1~13の炭化水素基を示す。R⁴及びR⁵は、それぞれ独立に、炭素数1~3の炭化水素基を示す。Rは炭素数2~20の炭化水素基を示す。R⁷及びR⁸は、前記Rの置換基であり、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、オキシ基又はカルボキシル基を示す。但し、R⁷及びR⁸のうち少なくとも一方は水素原子以外の置換基である。R⁹はメチル基又はエチル基を示す。x、y、zは、0.9 ≤ x + y + z ≤ 1、0 < x < 0.99、0 < y < 0.99、0.01 ≤ z ≤ 0.50を満たす数である)で表される共重合構造を有していてもよい。

【0014】さらに、上記フォトレジスト用高分子化合物は、Fedor'sの方法による溶解度パラメーターの値が9.5 (cal/cm³)^{1/2}~12.0 (cal/cm³)^{1/2} [19.4 MPa^{1/2}~24.5 MPa^{1/2}] の範囲であってもよい。

【0015】本発明は、また、(A)ラクトン環を含有する炭素数6~20の脂環式炭化水素基がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステル、(B)炭素数6~20の脂環式炭化水素基を含有し且つ酸の作用により脱離可能な基がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステル、及び(C)極性の置換基を有する炭化水素基又は酸素原子含有複素環基がエステル結合を構成する酸

素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステルの3種の(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含む単量体混合物を共重合することを特徴とするフォトレジスト用高分子化合物の製造法を提供する。

【0016】本発明は、さらに、上記のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤を少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供する。

【0017】なお、本明細書では、「アクリル」と「メタクリル」とを「(メタ)アクリル」、「アクリロイル」と「メタクリロイル」とを「(メタ)アクリロイル」等と総称する場合がある。

【0018】

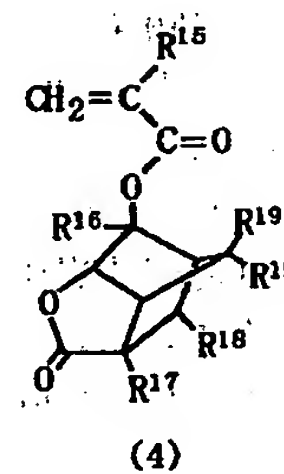
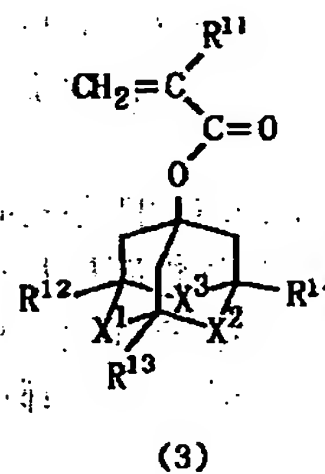
【発明の実施の形態】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、(A)ラクトン環を含有する炭素数6~20の脂環式炭化水素基がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステル、(B)炭素数6~20の脂環式炭化水素基を含有し且つ酸の作用により脱離可能な基がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステル、及び

(C)極性の置換基を有する炭化水素基がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステルの3種の(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含む単量体混合物の共重合体で構成されている。

【0019】前記(メタ)アクリル酸エステル(A)における「ラクトン環を含有する炭素数6~20の脂環式炭化水素基」には、ラクトン環と脂環式炭素環とが縮合した構造を有する基が含まれる。前記脂環式炭素環は単環であっても多環(橋かけ環)であってもよい。

【0020】前記(メタ)アクリル酸エステル(A)として、例えば、下記式(3)又は(4)

【化3】



(式中、R¹¹、R¹²、R¹³及びR¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示し、X¹、X²及びX³は、それぞれ独立に、-CH₂-又は-CO-O-を示す。但し、X¹、X²及びX³のうち少なくとも1つは-CO-O-である。R¹⁵は、水素原子又はメチル基を示し、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~13の炭化水素基を示す)で表される化合物が挙げられる。これらのモノマーにおいて異性体が存在する場合には、それらは単独で又は混合物として使用できる。なお、前記式(3)において、X¹、X²、X³における-CO-O-の左右の向きは問わな

い。

【0021】前記 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} における炭素数1～13の炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル基などの C_{1-13} 脂肪族炭化水素基；シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などの C_{3-11} 脂環式炭化水素基；フェニル、ナフチル基などの C_{6-11} 芳香族炭化水素基などが例示される。これらの中

でも、炭素数1～8の炭化水素基（例えば、 C_{1-8} 脂肪族炭化水素基など）が好ましく、特に C_{1-4} アルキル基が好ましい。 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} としては、水素原子又はメチル基である場合が多い。

【0022】前記式(3)又は(4)で表される代表的な化合物として下記の化合物が挙げられる。

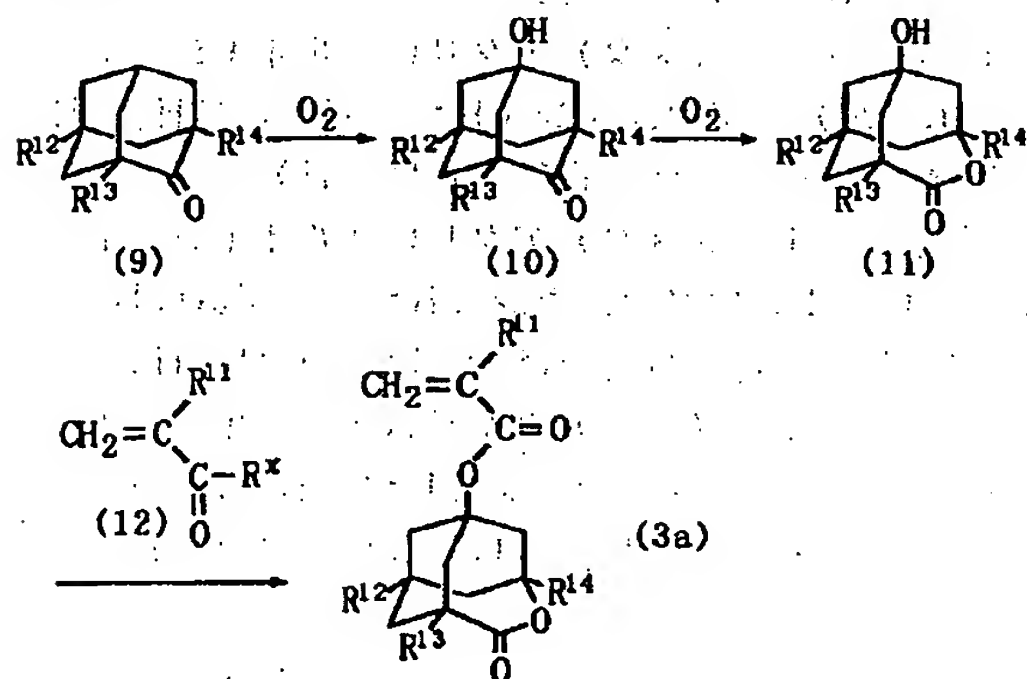
【A-1】1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1]ウンデカン-5-オン($R^{11}=H$ 又は CH_3 、 $R^{12}=R^{13}=R^{14}=H$ 、 $X^1=-CO-O-$ (左側が R^{11} の結合している炭素原子側)、 $X^2=X^3=-CH_2-$)

【A-2】1-(メタ)アクリロイルオキシ-4,7-ジオキサトリシクロ[4.4.1]ドデカン-5,8-ジオン($R^{11}=H$ 又は CH_3 、 $R^{12}=R^{13}=R^{14}=H$ 、 $X^1=-CO-O-$ (左側が R^{11} の結合している炭素原子側)、 $X^2=-CO-O-$ (左側が R^{12} の結合している炭素原子側)、 $X^3=-CH_2-$)

【A-3】5-(メタ)アクリロイルオキシ-7-オキサトリシクロ[4.2.1]ノナン-8-オン($R^{11}=H$ 又は CH_3 、 $R^{12}=R^{13}=R^{14}=R^{15}=H$)

【0023】上記式(3)で表される化合物のうち、 $X^2=-CO-O-$ 、 $X^1=X^3=-CH_2-$ である化合物(3-1)は、例えば、下記反応工程式に従って得ることができる。

【化4】



(式中、 R^x は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基を示す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は前記に同じ)

【0024】この反応工程式において、式(10)で表さ

れる化合物は、式(9)で表される2-アダマンタノン化合物を、N-ヒドロキシフタルイミド等のN-ヒドロキシイミド系触媒と、バナジウム化合物（例えば、バナジウム(III)アセチルアセトナト等）及びマンガン化合物（例えば、マンガン(II)アセチルアセトナト等）の存在下、酸素と反応させることにより得ることができる。この際、N-ヒドロキシイミド系触媒の使用量は、式(9)で表される化合物1モルに対して、例えば0.000001～1モル、好ましくは0.00001～0.5モル程度である。また、バナジウム化合物及びマンガン化合物の総使用量は、例えば、式(9)で表される化合物1モルに対して、0.0001～0.7モル、好ましくは0.001～0.5モル程度である。バナジウム化合物とマンガン化合物との比率（金属原子比）は、例えば、前者/後者=99/1～1/99、好ましくは95/5～10/90程度である。酸素は式(9)で表される化合物に対して過剰量用いる場合が多い。反応は、例えば、酢酸などの有機酸、アセトニトリルなどのニトリル類、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素などの溶媒中、常圧又は加圧下、20～200℃程度、好ましくは30～150℃程度の温度で行われる。

【0025】こうして得られた式(10)で表される5-ヒドロキシ-2-アダマンタノン化合物を、N-ヒドロキシフタルイミド等のN-ヒドロキシイミド系触媒と、必要に応じてコバルト化合物（例えば、酢酸コバルト、コバルトアセチルアセトナト等）などの金属系助触媒の存在下、第1級又は第2級アルコールと共に、分子状酸素により酸化すると、バイヤービリガー型の反応が進行して、式(11)で表される1-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1]ウンデカン化合物が生成する。前記第1級又は第2級アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、s-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、1-フェニルエタノール、ベンズヒドロールなどが挙げられる。好ましくは第2級アルコールである。前記アルコールは共酸化剤として機能し、通常、系内でアルデヒド、カルボン酸又はケトンに変換される。N-ヒドロキシイミド系触媒は、式(10)の化合物1モルに対して、例えば0.000001～1モル、好ましくは0.00001～0.5モル程度である。また、金属系助触媒の使用量は、式(10)の化合物1モルに対して、例えば0.0001～0.7モル、好ましくは0.001～0.5モル程度である。前記アルコールの使用量は、式(10)の化合物1モルに対して、例えば0.5～100モル、好ましくは1～50モル程度である。酸素は式(10)の化合物に対して過剰量用いる場合が多い。反応は、例えば、酢酸などの有機酸、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類等の溶媒中、常圧又は加圧下、20～2

00℃程度、好ましくは30～150℃程度の温度で行われる。なお、式(11)の化合物は、一般的なバイヤービリガー反応、すなわち、化合物(10)と過酸化水素等の過酸化物やm-クロロ過安息香酸等の過酸との反応により得ることもできる。

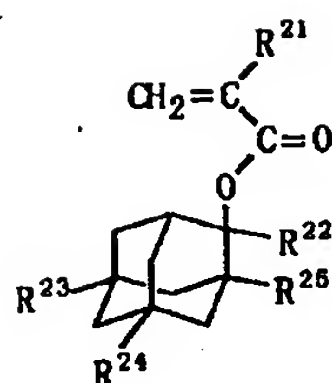
【0026】上記反応で生成した1-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,6}]ウンデカン化合物(11)と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(12)との反応(エステル化反応)は、酸触媒やエステル交換触媒を用いた慣用の方法により行うことができる。また、化合物(11)と(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸2-ブロベニルなどの(メタ)アクリル酸アルケニルとを、周期表第3族元素化合物触媒(例えば、酢酸サマリウム、トリフルオロメタンスルホン酸サマリウム、サマリウム錯体などのサマリウム化合物等)の存在下で反応(エステル交換反応)させると、温和な条件下で効率よく式(3a)で表される化合物を得ることができる。この場合、(メタ)アクリル酸アルケニルの使用量は、化合物(11)1モルに対して、例えば0.8～5モル、好ましくは1～1.5モル程度である。周期表第3族元素化合物触媒の使用量は、化合物(11)1モルに対して、例えば0.001～1モル、好ましくは0.01～0.25モル程度である。この反応は、反応に不活性な溶媒中、例えば0～150℃、好ましくは25～120℃程度の温度で行われる。

【0027】上記式(3)で表される化合物のうち、 $X^1 = -CO-O-$ で且つ $X^2 = X^3 = -CH_2-$ である化合物、 $X^1 = -CO-O-$ で且つ $X^2 = X^3 = -CH_2-$ である化合物は、対応するアダマンタン化合物から上記と同様の方法により製造できる。また、 $-CO-O-$ 基を複数個有する化合物は、対応するアダマンタンジオン化合物等から上記の方法に準じて製造できる。また、前記式(4)で表される化合物は、公知乃至慣用の方法又はそれらの方法に準じた方法により製造できる。

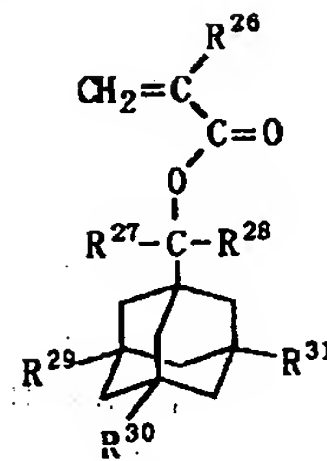
【0028】前記(メタ)アクリル酸エステル(B)における「炭素数6～20の脂環式炭化水素基を含有し且つ酸の作用により脱離可能な基」には、エステル結合を構成する酸素原子との結合部位に第3級炭素原子を有する基が含まれる。前記脂環式炭化水素基は、エステル結合を構成する酸素原子と直接結合していてもよく、アルキレン基等を介して結合していてもよい。前記炭素数6～20の脂環式炭化水素基は単環式炭化水素基であってもよく、多環式(橋かけ環式)炭化水素基であってもよい。

【0029】前記(メタ)アクリル酸エステル(B)として、例えば、下記式(5)又は(6)

【化5】



(5)



(6)

10 (式中、 R^{21} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示し、 R^{22} はメチル基又はエチル基を示す。 R^{26} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示し、 R^{27} 及び R^{28} は、それぞれ独立に、炭素数1～8の炭化水素基を示す)で表される化合物が挙げられる。これらのモノマーにおいて異性体が存在する場合には、それらは単独で又は混合物として使用できる。

【0030】 R^{27} 、 R^{28} における炭素数1～8の炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、オクチル基などの C_{1-8} 脂肪族炭化水素基；シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などの C_{3-8} 脂環式炭化水素基などが例示される。これらの中でも、メチル、エチル、イソプロピル基などの C_{1-4} アルキル基(特に、 C_{1-3} アルキル基)が好ましい。

【0031】前記式(5)又は(6)で表される化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

30 [B-1] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン($R^{21} = H$ 又は CH_3 、 $R^{22} = CH_3$ 、 $R^{23} = R^{24} = R^{25} = H$)

[B-2] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン($R^{21} = H$ 又は CH_3 、 $R^{22} = CH_2CH_3$ 、 $R^{23} = R^{24} = R^{25} = H$)

[B-3] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン($R^{26} = H$ 又は CH_3 、 $R^{27} = R^{28} = CH_3$ 、 $R^{29} = R^{30} = R^{31} = H$)

40 [B-4] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-エチルプロピル)アダマンタン($R^{26} = H$ 又は CH_3 、 $R^{27} = R^{28} = CH_2CH_3$ 、 $R^{29} = R^{30} = R^{31} = H$)

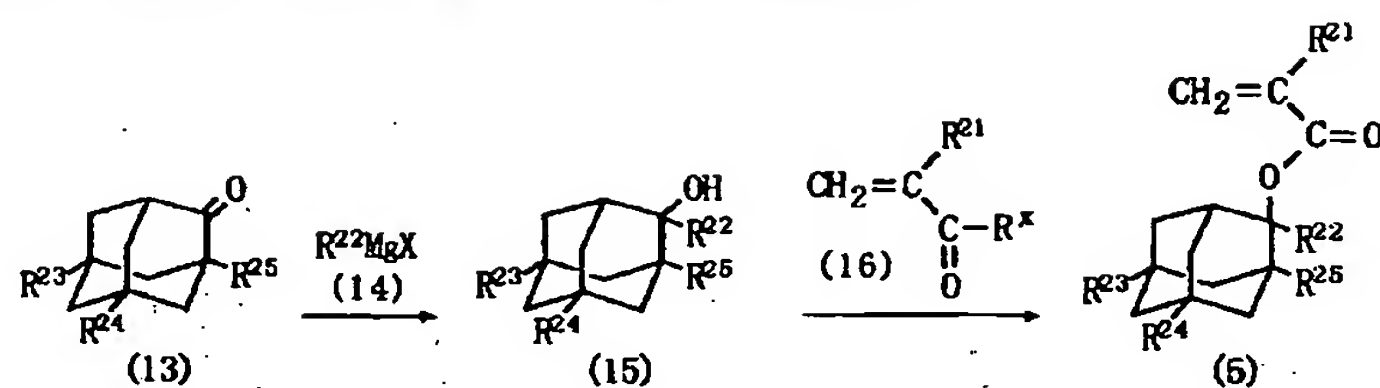
[B-5] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン($R^{26} = H$ 又は CH_3 、 $R^{27} = CH_3$ 、 $R^{28} = CH_2CH_3$ 、 $R^{29} = R^{30} = R^{31} = H$)

[B-6] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)アダマンタン($R^{26} = H$ 又は CH_3 、 $R^{27} = CH_3$ 、 $R^{28} = CH(CH_3)_2$ 、 $R^{29} = R^{30} = R^{31} = H$)

50 【0032】上記式(5)で表される化合物は、例え

ば、下記反応工程式に従って得ることができる。

* * 【化6】



(式中、Xはハロゲン原子を示す。 $R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^X$ は前記に同じ)

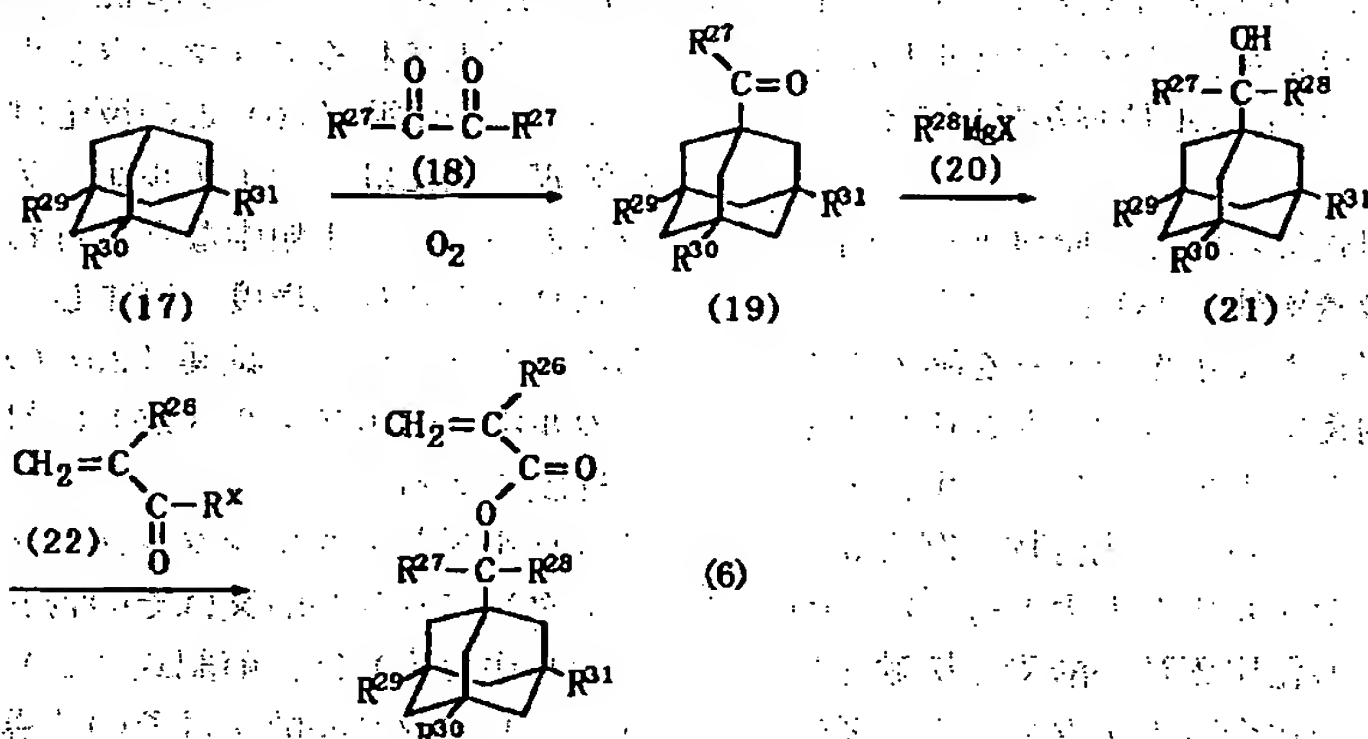
【0033】この反応工程式において、Xにおけるハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素原子などが挙げられる。アダマンタン誘導体(13)とグリニヤール試薬(14)との反応は、慣用のグリニヤール反応に準じて行うことができる。グリニヤール試薬(14)の使用量は、アダマンタン誘導体(13)1モルに対して、例えば0.7~3モル、好ましくは0.9~1.5モル程度である。反応は、反応に不活性な溶媒、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類等の中で行われる。反応温度は、例えば0~150℃、好ましくは20~100℃程度である。

※しくは20~100℃程度である。

10 【0034】こうして得られる2-アダマンタノール誘導体(15)を(メタ)アクリル酸又はその誘導体(16)と反応させることにより(エステル化反応)、前記式(5)で表される化合物を得ることができる。エステル化反応は、前記式(11)の化合物と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(12)との反応に準じて行うことができる。

【0035】前記式(6)で表される化合物は、例えば、下記反応工程式に従って得ることができる。

【化7】



(式中、X、 $R^{26}, R^{27}, R^{28}, R^{29}, R^{30}, R^{31}, R^X$ は前記に同じ)

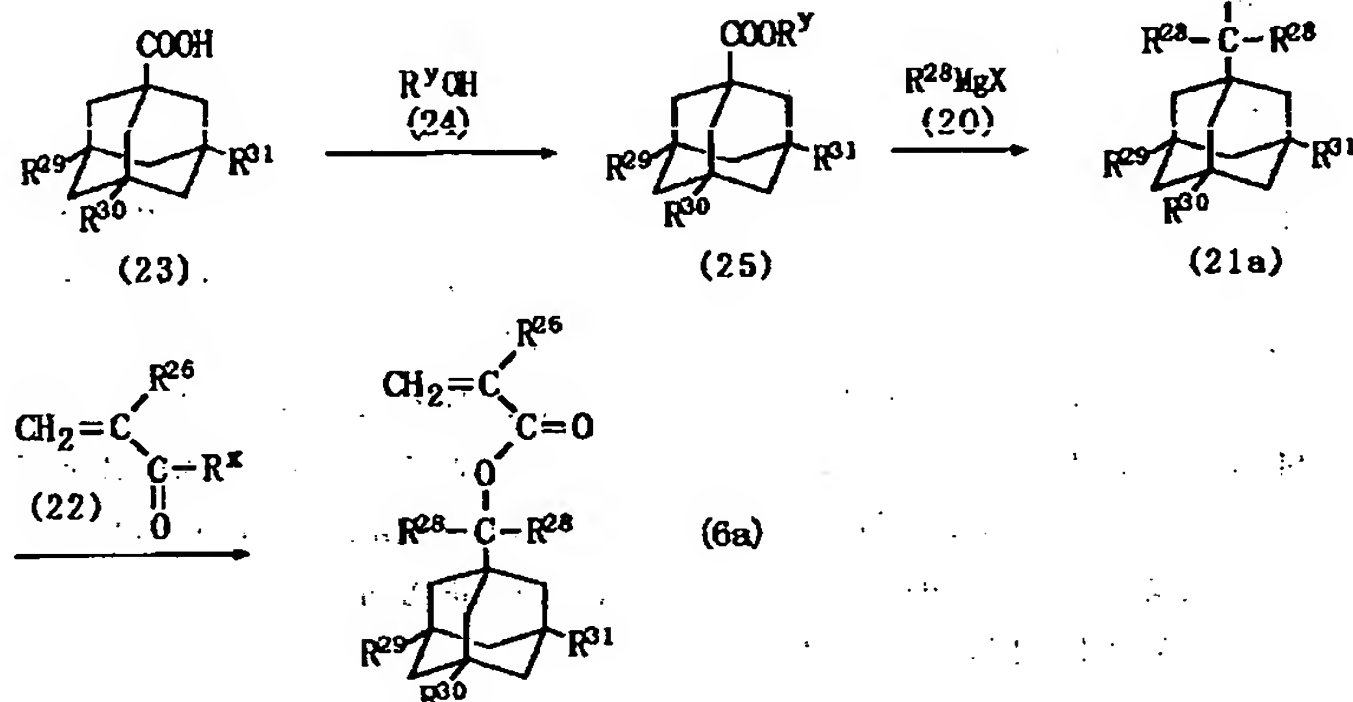
【0036】この反応工程式において、アダマンタン誘導体(17)と1,2-ジカルボニル化合物(例えば、ヒアセチルなど)(18)及び酸素との反応は、コバルト化合物(例えば、酢酸コバルト、コバルトアセチルアセトナト等)などの金属化合物及び/又はN-ヒドロキシイミド系触媒の存在下で行うことができる。1,2-ジカルボニル化合物(18)の使用量は、アダマンタン誘導体(17)1モルに対して1モル以上(例えば1~50モル)、好ましくは1.5~20モル、さらに好ましくは3~10モル程度である。前記金属化合物の使用量は、アダマンタン誘導体(17)1モルに対して、例えば0.00001~0.1モル程度である。N-ヒドロキシイミド系触媒の使用量は、アダマンタン誘導体(17)1モルに対して、例えば、0.000001~0.7モル程度である。酸素は

アダマンタン誘導体(17)に対して過剰量用いる場合が多い。反応は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、例えば、酢酸などの有機酸、ベンゾニトリルなどのニトリル類、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。反応は、常圧又は加圧下、例えば30~250℃、好ましくは40~200℃程度の温度で行われる。

【0037】こうして得られるアシルアダマンタン誘導体(19)とグリニヤール試薬(20)との反応は、通常のグリニヤール反応に準じて行うことができる。グリニヤール試薬(20)の使用量は、アシルアダマンタン誘導体(19)1モルに対して、例えば0.7~3モル、好ましくは0.9~1.5モル程度である。反応は、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類等の中で行われる。反応温度は、例えば0~150℃、好ましくは20~100℃程度である。

【0038】上記反応で生成したアダマンタンメタノー

ル誘導体 (21) と (メタ) アクリル酸又はその誘導体 (22) との反応 (エステル化反応) は、前記式 (11) で表される化合物と (メタ) アクリル酸又はその誘導体 (12) との反応に準じて行うことができる。



(式中、 R^y は炭化水素基を示す。 X 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^x は前記に同じ)

【0040】前記 R^y における炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル基などの C_{1-6} 脂肪族炭化水素基；フェニル基等が挙げられる。

【0041】この反応工程式において、原料として用いるアダマンタンカルボン酸誘導体 (23) は、アダマンタン化合物のアダマンタン環にカルボキシル基を導入することにより製造できる。例えば、アダマンタン化合物をN-ヒドロキシフタルイミドなどのN-ヒドロキシイミド系触媒と、必要に応じて、コバルト化合物 (例えば、酢酸コバルト、コバルトアセチルアセトナト等) などの金属系助触媒の存在下、一酸化炭素及び酸素と接触させることにより、アダマンタン化合物のアダマンタン環にカルボキシル基を導入できる。このカルボキシル化反応において、N-ヒドロキシイミド系触媒の使用量は、アダマンタン化合物1モルに対して、例えば0.00001～1モル、好ましくは0.00001～0.5モル程度である。また、金属系助触媒の使用量は、アダマンタン化合物1モルに対して、例えば0.00001～0.7モル、好ましくは0.001～0.5モル程度である。一酸化炭素及び酸素の使用量は、例えば、アダマンタン化合物1モルに対して、それぞれ1モル以上及び0.5モル以上である。一酸化炭素と酸素の割合は、例えば、前者/後者 (モル比) = 1/99～99/1程度、好ましくは50/50～95/5程度である。カルボキシル化反応は、例えば、酢酸などの有機酸、アセトニトリルなどのニトリル類、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素などの溶媒中、常圧又は加圧下、0～200℃程度、好ましくは10～150℃程度の温度で行われる。なお、反応条件を選択することにより、アダマンタン環に複数のカルボキシル基を導入できる。

*【0039】また、上記式 (6) で表される化合物のうち、 R^2 と R^3 とが同一の基である化合物は、例えば、下記反応工程式に従って得ることができる。

*【化8】

【0042】アダマンタンカルボン酸誘導体 (23) とヒドロキシ化合物 (24) との反応は、例えば酸触媒等を用いた慣用のエステル化法に従って行うことができる。式 (25) で表されるアダマンタンカルボン酸エステルとグリニヤール試薬 (20) との反応は、通常、反応に不活性な溶媒、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類中などで行われる。反応温度は、例えば0～100℃程度、好ましくは10～40℃程度である。グリニヤール試薬 (20) の使用量は、アダマンタンカルボン酸エステル (25) に対して、例えば2～4当量程度である。

【0043】アダマンタンメタノール誘導体 (21a) と (メタ) アクリル酸又はその誘導体 (22) との反応 (エステル化反応) は、前記式 (11) で表される化合物と (メタ) アクリル酸又はその誘導体 (12) との反応に準じて行うことができる。このようにして、式 (6) で表される化合物のうち、 R^2 と R^3 とが同一の炭化水素基である (例えば、 $R^2 = R^3 =$ エチル基) 化合物 (6a) を簡易に調製することができる。

【0044】前記 (メタ) アクリル酸エステル (C) における「極性の置換基を有する炭化水素基」としては、ヒドロキシル基、オキシ基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、置換オキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ基等のアルコキシ基等の炭化水素基置換オキシ基など) などの極性基を1又は2以上 (好ましくは1～3個程度) 有する炭化水素基が挙げられる。好ましい極性基には、ヒドロキシル基、オキシ基及びカルボキシル基が含まれる。なお、(メタ) アクリル酸エステル (C) には、前記 (メタ) アクリル酸エステル (A) は含まれない。

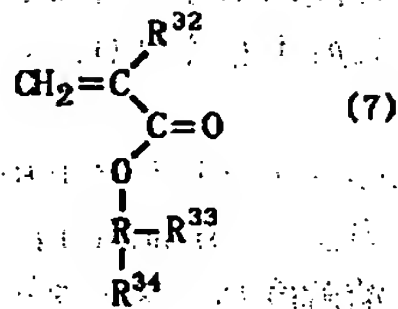
【0045】前記炭化水素基には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル基などの

脂肪族炭化水素基（例えば、 C_{1-20} 脂肪族炭化水素基）；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロドデシル、アダマンチル、ノルボルニル、バーヒドロナフチル基などの脂環式炭化水素基（例えば、3～20員の単環又は多環（橋かけ環）の脂環式炭化水素基）；フェニル、ナフチル基などの芳香族炭化水素基（例えば、 C_{6-20} 芳香族炭化水素基）；これらが、酸素原子、エステル結合、アミド結合等の連結基を介して又は介することなく、複数個結合した炭化水素基（例えば、2つの脂肪族炭化水素基が連結基を介して結合した基、脂環式炭化水素基と脂肪族炭化水素基が結合した基、芳香族炭化水素基と脂肪族炭化水素基が結合した基）などが含まれる。上記の炭化水素基は、前記極性基のほか、必要に応じて他の置換基を有していてもよい。

【0046】前記(メタ)アクリル酸エステル(C)における「酸素原子含有複素環基」としては、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、オキセパニル基などの非芳香族性又は芳香族性の酸素原子含有複素環基が挙げられる。これらの酸素原子含有複素環基の複素環には、置換基が結合していてもよく、また芳香族性又は非芳香族性の炭素環又は複素環が縮合していてもよい。

【0047】前記（メタ）アクリル酸エステル（C）として、例えば、下記式（7）

【化9】



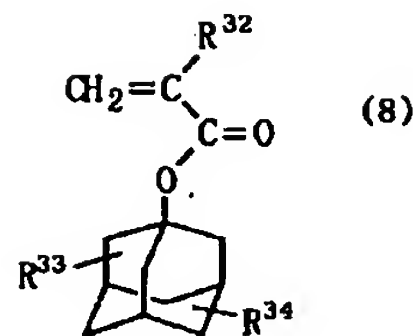
(式中、 R^{32} は水素原子又はメチル基を示し、 R は炭素数2~20の炭化水素基を示し、 R^{33} 及び R^{34} は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、オキソ基又はカルボキシル基を示す。但し、 R^{33} 及び R^{34} のうち少なくとも一方は水素原子以外の置換基である)で表される化合物が挙げられる。これらのモノマーにおいて異性体が存在する場合には、それらは単独で又は混合物として使用できる。

【0048】前記式中、Rにおける炭素数2～20の炭化水素基としては、前記例示の炭化水素基のうち炭素数が2～20のもの（例えば、 C_{2-20} 脂肪族炭化水素基、3～20員の単環又は多環（橋かけ環）の脂環式炭化水素基、 C_{6-20} 芳香族炭化水素基など）が挙げられる。これらの炭化水素基は、前記極性基のほか、必要に応じて他の置換基を有していてもよい。これらの中でも、エチル基、プロピル基などの C_{2-4} アルキル基、6～20員の脂環式炭化水素基が好ましい。

【0049】前記式(7)で表される化合物の一例とし

て、下記式(8)

【化10】



(式中、 R^{32} 、 R^{33} 及び R^{34} は前記に同じ。 R^{33} 及び R^{34} はアダマンタン環に結合している置換基である)で表される化合物が挙げられる。

【0050】前記式（7）又は（8）で表される化合物の代表的な例として下記の化合物が例示される。なお、化合物名の後ろの数値は後述の溶解度パラメーターの値（2つの数字はアクリレート／メタクリレートを示す）である。

[C-1] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン (式(8); $R^{32}=H$ 又は CH_3 、 $R^{33}=OH$ 、 $R^{34}=H$) $[11.14 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2} / 10.86 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2} (=22.78 \text{ MPa}^{1/2} / 22.21 \text{ MPa}^{1/2})]$

[C-2] 1-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン-4-オン(式(8); $R^{32}=H$ 又は CH_3 、 $R^{33}=4$ -オキソ基、 $R^{34}=H$) [$10.95(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}/10.66(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ($=22.39\text{MPa}^{1/2}/21.80\text{MPa}^{1/2}$)].

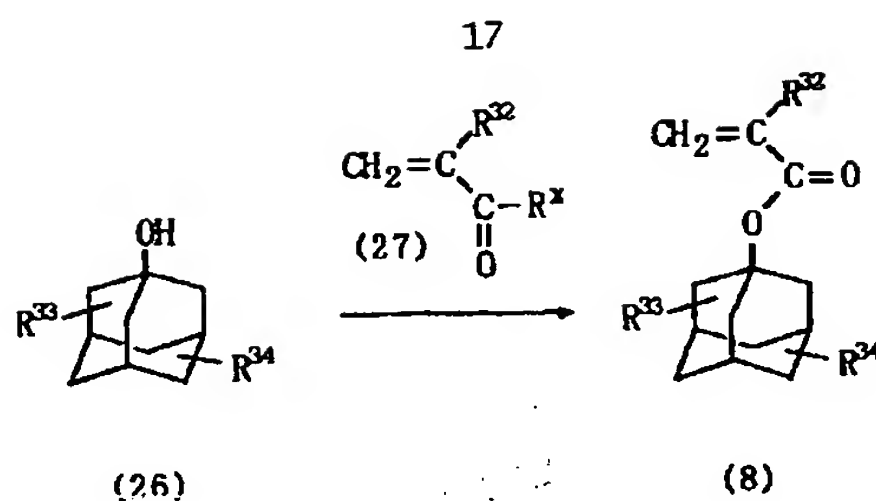
[C-3] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-カルボキシアダマンタン(式(8)); $R^{32}=H$ 又は CH_3 、 $R^{33}=COOH$ 、 $R^{34}=H$) [10.71(cal/cm³)^{1/2}/10.58(cal/cm³)^{1/2}(=21.90MPa^{1/2}/21.64MPa^{1/2})]

[C-4] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 5-ジカルボキシアダマンタン(式(8); $R^{32}=H$ 又は CH_3 , $R^{33}=R^{34}=COOH$) [11.41(cal/cm³)^{1/2}/11.25(cal/cm³)^{1/2}(=23.33MPa^{1/2}/23.01MPa^{1/2}).]

【0051】本発明において、好ましい(メタ)アクリル酸エステル(C)は、Fedorsの方法[Polym. Eng. Sci., 14, 147(1974)参照]による溶解度パラメーターの値(以下、単に「SP値」と称することがある)が $10.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2} \sim 11.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [20.5 MPa $^{1/2} \sim 23.5 \text{ MPa}^{1/2}$]の範囲である。このような(メタ)アクリル酸エステル(C)を用いると、特に各モノマー単位が均一に分布したランダム共重合体を得ることができる。

【0052】前記式(8)で表される化合物は、例えば、下記反応工程式に従って得ることができる。

【化 1 1】



(式中、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^3 は前記に同じ)

【0053】この反応工程式において、1-アダマンタノール誘導体(26)と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(27)との反応は、前記化合物(11)と(メタ)アクリル酸又はその誘導体(12)との反応に準じて行うことができる。原料として用いる1-アダマンタノール誘導体(26)は、例えば、アダマンタン化合物のアダマンタン環にヒドロキシル基又はカルボキシル基を導入することにより得られる。アダマンタン環へのカルボキシル基の導入は前記と同様にして行うことができる。アダマンタン環へのヒドロキシル基の導入は次のようにして行うことができる。

【0054】例えば、アダマンタン化合物をN-ヒドロキシフタルイミド等のN-ヒドロキシイミド系触媒と、必要に応じてコバルド化合物(例えば、酢酸コバルト、コバルトアセチルアセトナド等)などの金属系助触媒の存在下、酸素と接触させることにより、アダマンタン環にヒドロキシル基を導入できる。この方法において、N-ヒドロキシイミド系触媒の使用量は、アダマンタン化合物1モルに対して、例えば0.000001~1モル、好ましくは0.00001~0.5モル程度である。また、金属系助触媒の使用量は、アダマンタン化合物1モルに対して、例えば0.0001~0.7モル、好ましくは0.001~0.5モル程度である。酸素はアダマンタン化合物に対して過剰量用いることが多い。反応は、例えば、酢酸などの有機酸、アセトニトリルなどのニトリル類、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素などの溶媒中、常圧又は加圧下、0~200℃程度、好ましくは30~150℃程度の温度で行われる。反応条件を選択することにより、アダマンタン環に複数のヒドロキシル基を導入することができる。

【0055】本発明のフォトレジスト用高分子化合物において、前記3種の(メタ)アクリル酸エステル

(A)、(B)及び(C)の共重合比率は、それらの組み合わせに応じて適宜設定できるが、(メタ)アクリル酸エステル(A)の比率は、通常1~99モル%、好ましくは10~95モル%、さらに好ましくは30~85モル%程度であり、(メタ)アクリル酸エステル(B)の比率は、通常1~99モル%、好ましくは5~80モル%、さらに好ましくは15~70モル%程度であり、(メタ)アクリル酸エステル(C)の比率は、通常1~50モル%、好ましくは2~40モル%、さらに好まし

くは3~30モル%程度である。

【0056】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、フォトレジスト用樹脂としての特性を損なわない範囲で、前記3種の(メタ)アクリル酸エステル以外のモノマーが共重合されていてもよい。前記3種の(メタ)アクリル酸エステル以外のモノマーの共重合比率は、例えば0~10モル%、好ましくは0~5モル%程度である。

【0057】本発明の好ましいフォトレジスト用高分子化合物は、前記式(1)又は(2)で表される共重合構造を有する。前記式(1)、(2)中、ノルボルナン環上の置換基である R^2 における炭素数1~13の炭化水素基としては、前記 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} における炭素数1~13の炭化水素基と同様の基が挙げられる。 R^4 、 R^5 における炭素数1~3の炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル基などが挙げられる。 R における炭素数2~20の炭化水素基としては、前記例示の炭化水素基が挙げられる。

【0058】式中、 x 、 y 及び z は、それぞれのモノマー単位(繰返し単位)のポリマーにおけるモル分率を示す。 x は、 $0 < x < 0.99$ の範囲にあり、好ましくは0.10~0.95程度、さらに好ましくは0.30~0.85程度である。 y は、 $0 < y < 0.99$ の範囲にあり、好ましくは0.05~0.80程度、さらに好ましくは0.15~0.70程度である。 z は、 $0.01 \leq z \leq 0.50$ の範囲にあり、好ましくは0.02~0.40程度、さらに好ましくは0.03~0.30程度である。

【0059】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、Fedorsの方法[Polym. Eng. Sci., 14, 147 (1974)参照]による溶解度パラメーターの値(以下、単に「SP値」と称することがある)が $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2} \sim 12 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [$=19.4 \text{ (J/cm}^3)^{1/2} \sim 24.6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$] [$=19.4 \text{ MPa}^{1/2} \sim 24.5 \text{ MPa}^{1/2}$]の範囲にあるのが好ましい。

【0060】このような溶解度パラメーターを有する高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物を半導体基板(シリコンウェハー)に塗布して形成されたレジスト塗膜は、基板に対する接着性(密着性)に優れるとともに、アルカリ現像により解像度の高いパターンを形成することができる。溶解度パラメーターの値が $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [$=19.4 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$] [$=19.4 \text{ MPa}^{1/2}$]より低いと、基板に対する接着性が低下して、現像によりパターンが剥がれて残らないという問題が起こりやすい。また、溶解度パラメーターの値が $12 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [$=24.6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$] [$=24.5 \text{ MPa}^{1/2}$]より大きいと、基板にはじかれて塗布することが困難になりやすい上、アルカリ現像液に対する親和性が高くなり、その結果、

露光部と未露光部の溶解性のコントラストが悪くなって解像度が低下しやすくなる。

【0061】前記高分子化合物のSP値の上限は、より好ましくは $11.5 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ [=23.5 MPa $^{1/2}$]、特に好ましくは $11.3 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ [=23.1 MPa $^{1/2}$]である。また、前記高分子化合物のSP値の下限は、より好ましくは $10.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ [=20.5 MPa $^{1/2}$]、さらに好ましくは $10.5 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ [=21.5 MPa $^{1/2}$]、特に好ましくは $10.8 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ [=22.1 MPa $^{1/2}$]である。

【0062】前記高分子化合物のSP値は、公知の方法、例えば、「ポリマーハンドブック (Polymer Handbook)」第4版、VII-675頁～VII-711頁（特に、VII-680頁～VII-683頁）に記載の方法により求めることができる。より具体的には、前記SP値を求める方法として、溶解力試験法、浸透圧法、膨潤度法、濁り度法、比容法、固有粘度法、逆相ガスクロマトグラフィー法、屈折率法、双極子モーメント法、水素結合パラメーター法、グループ寄与法、ハンセンパラメーター法などが挙げられ、これらの方法により得られたSP値を本発明における前記高分子化合物のSP値として使用できる。なお、上記溶解力試験法において使用する溶媒は、前記文献の表1 (VII-683頁) に列記されている。

【0063】本発明では、高分子化合物の重量平均分子量(Mw)は、例えば1,000～500,000程度、好ましくは3,000～50,000程度であり、分子量分布(Mw/Mn)は、例えば1.5～3.5程度である。なお、前記Mnは数平均分子量(ポリスチレン換算)を示す。

【0064】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、前記(メタ)アクリル酸エステル(A)、(メタ)アクリル酸エステル(B)、及び(メタ)アクリル酸エステル(C)の3種の(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含むモノマー混合物を共重合させることにより得ることができる。(メタ)アクリル酸エステル

(A)、(メタ)アクリル酸エステル(B)、及び(メタ)アクリル酸エステル(C)は、それぞれ単独で又は2以上を組み合わせて使用できる。重合は、溶液重合、熔融重合など、アクリル系ポリマーを製造する際に用いる慣用の方法により行うことができる。重合溶媒としては公知の溶媒を使用でき、例えば、エーテル(ジエチルエーテル等の鎖状エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテルなど)、エステル(酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチルなど)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、アミド(N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなど)、スルホキシド(ジメチルスルホキシドなど)、アルコール(メタノール、エタノール、プロパノールなど)、炭化水素(ベ

ンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素など)、これらの混合溶媒などが挙げられる。また、重合開始剤として公知の重合開始剤を使用できる。重合温度は、例えば30～150℃程度の範囲で適宜選択できる。

【0065】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、好ましくは、前記(メタ)アクリル酸エステル(A)、(メタ)アクリル酸エステル(B)、及び(メタ)アクリル酸エステル(C)の3種の(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含む単量体混合物を共重合し、生成したポリマーを含む溶液(例えば、前記重合溶媒の溶液)を有機溶媒中に添加することにより沈殿又は再沈殿して得られるフォトレジスト用高分子化合物である。このようなフォトレジスト用高分子化合物では、モノマーや、オリゴマー等の低分子量物が沈殿及び/又は再沈殿操作の際に有機溶媒に溶解して容易に除去されるため、フォトレジスト用樹脂として用いた場合に、微細なパターンを精度よく形成することができる。なお、沈殿又は再沈殿操作の際に水を沈殿又は再沈殿溶媒として用いた場合には、前記低分子量物は水に溶解しにくいいため十分に除去することができない。そのため、得られた高分子化合物をフォトレジスト用樹脂として用いた際、微細なパターンを精度よく形成することができないことがある。

【0066】前記沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、例えば、炭化水素(ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素)、ハロゲン化炭化水素(塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化脂肪族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素など)、ニトロ化合物(ニトロメタン、ニトロエタンなど)、ニトリル(アセトニトリル、ベンゾニトリルなど)、エーテル(ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンなど)、エステル(酢酸エチル、酢酸ブチルなど)、カーボネート(ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど)、アルコール(メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなど)、カルボン酸(酢酸など)、これらの溶媒を含む混合溶媒等が挙げられる。

【0067】中でも、前記沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、少なくとも炭化水素(特に、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素)を含む溶媒が好ましい。このような少なくとも炭化水素を含む溶媒において、炭化

水素（例えば、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素）と他の溶媒との比率は、例えば前者／後者（体積比；25℃）＝10／90～99／1、好ましくは前者／後者（体積比；25℃）＝30／70～98／2、さらに好ましくは前者／後者（体積比；25℃）＝50／50～97／3程度である。

【0068】前記沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒のFedorsの方法による溶解度パラメーター（以下、単に「SP値」と称することがある）の値は、 $7.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \sim 14.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ [14.3MPa^{1/2}～28.6MPa^{1/2}]の範囲であるのが好ましい。このような有機溶媒を沈殿又は再沈殿溶媒として用いると、フォトレジスト用樹脂として特に好適な組成分布を有する高分子化合物を得ることができる。

【0069】前記有機溶媒のSP値は、例えば、「ポリマーハンドブック（Polymer Handbook）」、第4版、VI-675頁～VII-711頁に記載の方法により求めることができる。また、前記有機溶媒のSP値として、該文献の表1（VII-683頁）、表7～8（VII-688頁～VII-711頁）の値を採用できる。前記有機溶媒が複数の溶媒の混合溶媒である場合のSP値は、公知の方法により求めることができる。例えば、混合溶媒のSP値は、加成性が成立するとして、各溶媒のSP値と体積分率との積の総和として求めることができる。

【0070】前記有機溶媒のSP値は、より好ましくは $7.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \sim 9.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ [14.3MPa^{1/2}～18.4MPa^{1/2}]、及び $12.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \sim 14.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ [24.5MPa^{1/2}～28.6MPa^{1/2}]の範囲であり、特に好ましくは $7.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \sim 8.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ [15.3MPa^{1/2}～17.4MPa^{1/2}]、及び $13.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \sim 14.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ [26.6MPa^{1/2}～28.6MPa^{1/2}]の範囲である。

【0071】本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、前記本発明のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを含んでいる。

【0072】光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩（例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど）、スルホニウム塩（例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど）、スルホン酸エステル（例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1,2,3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1,3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル

-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど]、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体（ジフェニルジスルホンなど）、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0073】光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度や前記高分子化合物における各モノマー単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、前記高分子化合物100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは2～20重量部程度の範囲から選択できる。

【0074】フォトレジスト用樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂（例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など）などのアルカリ可溶成分、着色剤（例えば、染料など）、有機溶媒（例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルビトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒など）などを含んでもよい。

【0075】このフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後ベークを行い）潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

【0076】基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト用樹脂組成物の塗布は、スピニング、ディップコート、ローラコートなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.1～20μm、好ましくは0.3～2μm程度である。

【0077】露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなど）などが使用される。露光エネルギーは、例えば1～1000mJ/cm²、好ましくは10～500mJ/cm²程度である。

【0078】光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により、例えば前記高分子化合物のアルカリ可溶性ユニットのカルボキシル基等の保護基（脱離性基）が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基等が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

【0079】

【発明の効果】本発明によれば、特定の3種の（メタ）

アクリル酸エステルを共重合させるので、各モノマーユニットが偏在しないランダムな構造を有するとともに、合成コストを低減できる。また、基板に対する密着性、アルカリ可溶性及びエッチング耐性に優れるとともに、フォトリソスト用溶媒に溶解しやすい。そのため、フォトリソスト用樹脂として用いた場合、微細なパターンを高い精度で形成することができる。

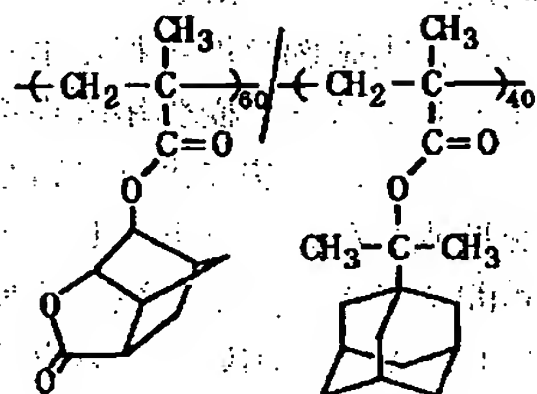
【0080】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、化合物番号（モノマー番号）の後ろに「アクリレート」とあるのは、明細書中に記載の化合物番号に相当する2つの化合物のうちアクリロイルオキシ基を有する化合物を示し、「メタクリレート」とあるのは、前記2つの化合物のうちメタクリロイルオキシ基を有する化合物を示す。構造式中の括弧の右下の数字は該モノマー単位のモル%を示す。

【0081】比較例1

下記構造の樹脂の合成

【化12】

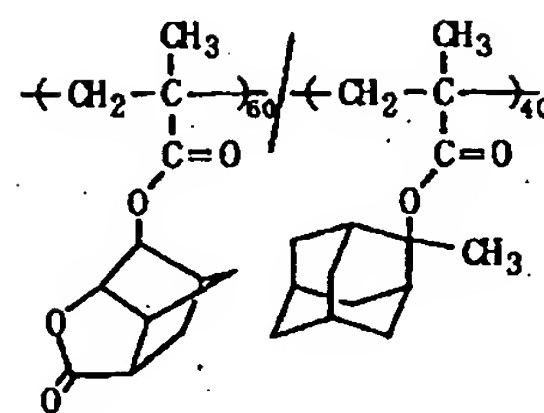


還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[A-3]（メタクリレート）2.24g（10.00ミリモル）、モノマー[B-3]（メタクリレート）1.76g（6.72ミリモル）、及び開始剤（和光純薬工業製V-65）0.40gを入れ、THF（テトラヒドロフラン）16.00gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9：1（体積比；25℃）混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿物を減圧乾燥後、再度THF16.00gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂3.32gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が7400、分子量分布（Mw/Mn）が2.04であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）分析では、1.5-2.5ppm（ブロード）のほか、3.1ppm、4.6ppmに強いシグナルが観測された。ポリマーのSP値は10.99（cal/cm³）^{1/2}（=22.47MPa^{1/2}）である。

【0082】比較例2

下記構造の樹脂の合成

【化13】

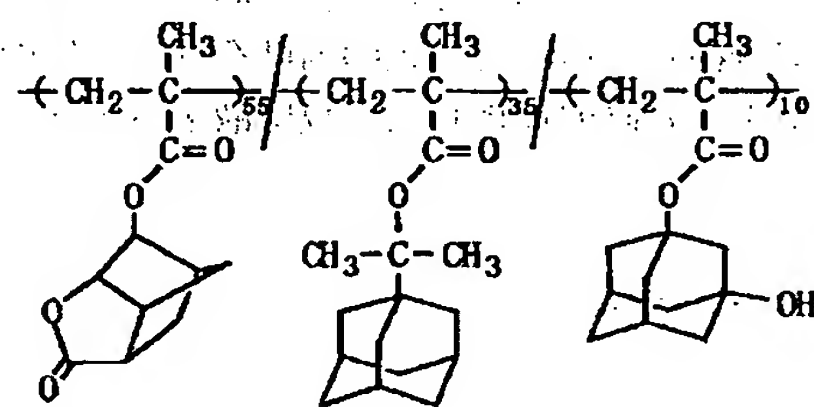


還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[A-3]（メタクリレート）2.35g（10.6ミリモル）、モノマー[B-1]（メタクリレート）1.65g（7.05ミリモル）、及び開始剤（和光純薬工業製V-65）0.40gを入れ、THF（テトラヒドロフラン）16.00gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9：1（体積比；25℃）混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿物を減圧乾燥後、再度THF16.00gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂3.13gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が7100、分子量分布（Mw/Mn）が1.98であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）分析では、1.5-2.5ppm（ブロード）のほか、3.1ppm、4.6ppmに強いシグナルが観測された。ポリマーのSP値は11.06（cal/cm³）^{1/2}（=22.62MPa^{1/2}）である。

【0083】実施例1

下記構造の樹脂の合成

【化14】



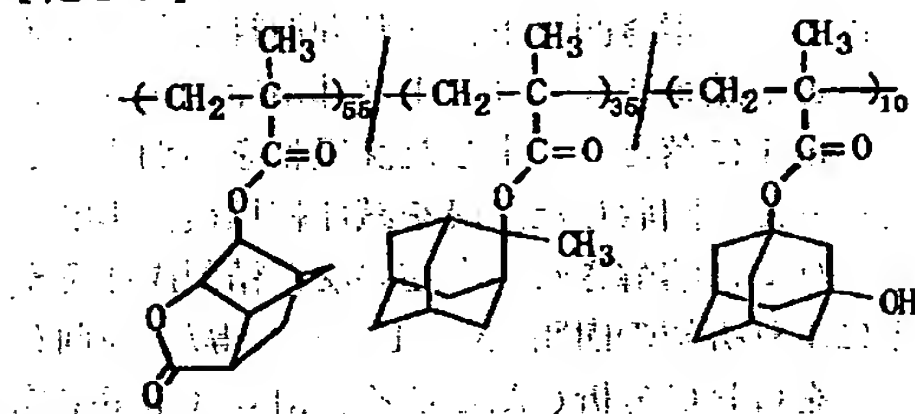
還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー[A-3]（メタクリレート）2.06g（9.28ミリモル）、モノマー[B-3]（メタクリレート）1.54g（5.88ミリモル）、モノマー[C-1]（メタクリレート；SP値：10.86（cal/cm³）^{1/2}（=22.21MPa^{1/2}））0.40g（1.69ミリモル）、及び開始剤（和光純薬工業製V-65）0.40gを入れ、THF（テトラヒドロフラン）16.00gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9：1（体積比；25℃）混合液[SP値：7.65（cal/cm³）^{1/2}（=15.64MPa^{1/2}）]

2)] 500 ml に落とし、生じた沈殿物を濾別すること
とで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度 T
HF 16.00 g に溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰
り返すことにより所望の樹脂 3.22 g を得た。回収
したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均
分子量) が 7600、分子量分布 (Mw/Mn) が 2.
00 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆ 中) 分析で
は、1.5-2.5 ppm (ブロード) のほか、3.1
ppm、4.6 ppm、4.7 ppm に強いシグナルが
観測された。ポリマーの SP 値は 11.01 (cal/cm³)^{1/2} (= 22.52 MPa^{1/2}) である。

【0084】実施例2

下記構造の樹脂の合成

【化15】



還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml 丸底フ
ラスコにモノマー [A-3] (メタクリレート) 2.15
g (9.68ミリモル)、モノマー [B-1] (メタクリ
レート) 1.44 g (6.15ミリモル)、モノマー
[C-1] [メタクリレート; SP 値: 10.86 (cal/cm³)^{1/2} (= 22.21 MPa^{1/2})] 0.41
g (1.75ミリモル)、及び開始剤 (和光純薬工業製
V-65) 0.40 g を入れ、THF (テトラヒドロフ
ラン) 16.00 g に溶解させた。続いて、フラスコ内
を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を 60°C に保ち、
窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢*

* 酸エチルの 9:1 (体積比; 25°C) 混合液 [SP 値:
7.65 (cal/cm³)^{1/2} (= 15.64 MPa^{1/2})] 500 ml に落とし、生じた沈殿物を濾別すること
とで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度 T
HF 16.00 g に溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰
り返すことにより所望の樹脂 3.05 g を得た。回収
したポリマーを GPC 分析したところ、Mw (重量平均
分子量) が 7000、分子量分布 (Mw/Mn) が 2.
05 であった。¹H-NMR (DMSO-d₆ 中) 分析で
は、1.5-2.5 ppm (ブロード) のほか、3.1
ppm、4.6 ppm、4.7 ppm に強いシグナルが
観測された。ポリマーの SP 値は 11.07 (cal/cm³)^{1/2} (= 22.64 MPa^{1/2}) である。

【0085】評価試験

上記比較例及び実施例で得られたポリマーのそれぞれに
ついて、ポリマー 100 重量部とトリフェニルスルホニ
ウムヘキサフルオロアンチモネート 10 重量部とを乳酸
エチルと混合して、ポリマー濃度 17 重量% のフォトレ
ジスト用樹脂組成物を調製した。しかし、比較例で得ら
れたポリマーは乳酸エチルに溶解せず、露光評価に付す
ことができなかった。実施例で得られたポリマーを使用
して調製したフォトレジスト用樹脂組成物をシリコンウ
エハーにスピンコーティング法により塗布し、厚み 1.
0 μm の感光層を形成した。ホットプレート上で温度 1
00°C で 150 秒間プリベークした後、波長 247 nm
の KrF エキシマレーザーを用い、マスクを介して、照
射量 30 mJ/cm² で露光した後、100°C の温度で
60 秒間ポストベークした。次いで、0.3 M のデトラ
メチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により 60 秒間
現像し、純水でリンスしたところ、何れの場合も、0.
20 μm のライン・アンド・スペースパターンが得られ
た。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

H01L 21/027

// C08L 33:04

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AA09 AA14 AB16

AC04 AC08 AD03 BE00 BE10

BG00 BJ10 CB14 CB41

2H096 AA25 BA11 EA05 EA23 LA30

4F070 AA32 CA20 CB11

4J100 AL08P AL08Q AL08R BA11

BC09 BC53 CA05 JA38

Fターム

C08L 33:04

H01L 21/30

ターム(参考)

502R